JC12 Rec'd PCT/PTC 2 6 SEP 2005

DOCKET NO.: 278810US2X PCT

#### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazushi YAMANAKA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/04315

INTERNATIONAL FILING DATE: March 26, 2004

FOR: SENSOR HEAD, GAS SENSOR AND SENSOR UNIT

# REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY** 

**APPLICATION NO** 

DAY/MONTH/YEAR

Japan

2003-086468

26 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/04315.

Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Customer Number 22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 08/03) Marvin J. Spivak Attorney of Record Registration No. 24,913 Surinder Sachar

Registration No. 34,423

26. 3. 2004

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 3月26日

出 願 番 号

特願2003-086468

Application Number: [ST. 10/C]:

人

[JP2003-086468]

出 願
Applicant(s):

山中 一司 凸版印刷株式会社

ボールセミコンダクター株式会社

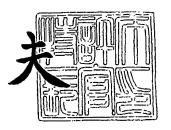
REC'D. 2 1 MAY 2004
WIPO PCT

# PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 4月28日





【書類名】

特許願

【整理番号】

BSC-3

【提出日】

平成15年 3月26日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B25J 13/08

F02D 45/00

G10K 11/36

H03H 9/64

【発明の名称】

センサヘッド、ガスセンサ及びセンサユニット

【請求項の数】

11

【発明者】

【住所又は居所】

宫城県仙台市泉区桂2丁目6番3号

【氏名】

山中 一司

【発明者】

【住所又は居所】

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

【氏名】

中曽 教尊

【発明者】

【住所又は居所】

東京都文京区本郷3丁目2番13号 御茶ノ水センター

ビル内

【氏名】

竹田 宣生

【特許出願人】

【識別番号】 500002386

【氏名又は名称】 山中 一司

【特許出願人】

【識別番号】

000003193

【氏名又は名称】

凸版印刷株式会社

【特許出願人】

【識別番号】

397060142

【氏名又は名称】 ボールセミコンダクター株式会社

#### 【代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】

【識別番号】 100068342

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087365

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】

100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

001982

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要



### 【書類名】 明細書

【発明の名称】 センサヘッド、ガスセンサ及びセンサユニット

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な周回帯を定義する曲面を有する3次元基体と、

前記3次元基体の前記周回帯上に位置し、前記弾性表面波を前記周回帯に沿って励起する電気音響変換素子と、

少なくとも一部が前記3次元基体の前記周回帯の少なくとも一部に存在し、特 定のガス分子と反応する感応膜

とを備えることを特徴とするセンサヘッド。

【請求項2】 前記周回帯は、前記3次元基体の外周側表面に定義されることを特徴とする請求項1記載のセンサヘッド。

【請求項3】 前記周回帯は、前記3次元基体の空洞部分の内壁側表面に定 義されることを特徴とする請求項1記載のセンサヘッド。

【請求項4】 前記感応膜の厚さが、100nm以下であることを特徴とする請求項 $1\sim3$ のいずれか1項記載のセンサヘッド。

【請求項5】 前記感応膜の厚さが、前記弾性表面波の波長の1/500以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のセンサヘッド。

【請求項6】 前記感応膜の厚さが、前記弾性表面波の波長の1/1000 以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のセンサヘッド

【請求項7】 前記感応膜がパラジウムを含む膜であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載のセンサヘッド。

【請求項8】 コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な周回帯を定義 する曲面を有する3次元基体と、

前記3次元基体の前記周回帯上に位置し、前記弾性表面波を前記周回帯に沿って励起し、且つ多重周回した前記弾性表面波から高周波信号を生成する電気音響 変換素子と、

少なくとも一部が前記3次元基体の前記周回帯の少なくとも一部に存在し、特

定のガス分子と反応する感応膜と、

前記電気音響変換素子に高周波電気信号を供給する高周波発生部と、

前記電気音響変換素子から前記弾性表面波の伝搬特性に関する高周波信号を計 測する検出・出力部

とを備えたことを特徴とするガスセンサ。

【請求項9】 前記高周波発生部及び前記検出・出力部は、前記3次元基体 に集積化されていることを特徴とする請求項8記載のガスセンサ。

【請求項10】 コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な周回帯を定 義する曲面を有する3次元基体と、

前記3次元基体の前記周回帯上に位置し、前記弾性表面波を前記周回帯に沿っ て励起し、且つ多重周回した前記弾性表面波から高周波信号を生成する電気音響 変換素子と、

少なくとも一部が前記3次元基体の前記周回帯の少なくとも一部に存在し、特 定のガス分子と反応する感応膜と、

前記3次元基体を搭載する実装基板と、

前記実装基板上に配置され、前記電気音響変換素子に高周波電気信号を供給す る高周波発生部と、

前記実装基板上に配置され、前記電気音響変換素子から前記弾性表面波の伝搬 特性に関する高周波信号を計測する検出・出力部と、

該実装基板の表面に配置され、前記高周波発生部と電気的に接続された第1の 実装配線と、

該実装基板の表面に配置され、前記検出・出力部と電気的に接続された第2の 実装配線と、

前記第1及び第2の実装配線のそれぞれと前記電気音響変換素子とを電気的に 接続する導電性接続体

とを備えたことを特徴とするセンサユニット。

【請求項11】 コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な周回帯を定 義する曲面を有する3次元基体と、

前記3次元基体の前記周回帯上に位置し、前記弾性表面波を前記周回帯に沿っ



て励起し、且つ多重周回した前記弾性表面波から高周波信号を生成する電気音響 変換素子と、

少なくとも一部が前記3次元基体の前記周回帯の少なくとも一部に存在し、特 定のガス分子と反応する感応膜と、

前記3次元基体上に集積化され、前記電気音響変換素子に高周波電気信号を供 給する高周波発生部と、

前記3次元基体上に集積化され、前記電気音響変換素子から前記弾性表面波の 伝搬特性に関する高周波信号を計測する検出・出力部と、

前記3次元基体を搭載する実装基板と、

該実装基板の表面に配置された実装配線と、

前記第1の実装配線と前記検出・出力部とを電気的に接続する導電性接続体とを備えたことを特徴とするセンサユニット。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

### 【発明の属する技術分野】

本発明はセンサヘッドに係り、特に弾性表面波デバイスを用いたセンサヘッド 及びこれを用いたガスセンサ、更にはセンサヘッドを実装したセンサユニットに 関する。

[0002]

# 【従来の技術】

従来、大気中や気相化学プロセス等において、種々のガス成分を分析するために、接触燃焼式、半導体式、弾性表面波センサ等、様々なガスセンサが用いられている。この中の弾性表面波センサは、図18に示すような平面型の弾性表面波素子を用いている。図18に示すように、平行平板型の圧電基板10の上に、弾性表面波を励起するための送信側すだれ状電極11、弾性表面波を圧電変換で再び高周波電気信号に変換し、検出・出力部14で検出するための受信側すだれ状電極13、送信側すだれ状電極11から受信側すだれ状電極13に向かって弾性表面波を伝搬する伝搬路となり、且つ特定のガス分子を吸着或いは吸蔵する感応膜15が設けられている。



### [0003]

圧電基板10は、例えば、水晶、ニオブ酸リチウム(LiNbO3)、タンタル酸リチウム(LiTaO3)等の圧電結晶、或いは、表面に酸化膜を形成したシリコン基板やガラス基板上に、酸化亜鉛(ZnO)や窒化アルミニウム(AlN)などの圧電性薄膜等を形成した多層構造が用いられている。送信側すだれ状電極11には、高周波発生部12からの高周波電気信号が供給され、この高周波電気信号が送信側すだれ状電極11で圧電変換され、弾性表面波が励起される。受信側すだれ状電極13は、弾性表面波を圧電変換で再び高周波電気信号に変換し、検出・出力部14に供給し、検出・出力部14が高周波電気信号を検出する。送信側すだれ状電極11及び受信側すだれ状電極13は、例えばアルミニウム(Al)、金(Au)等の金属よりなる。

#### [0004]

図18に示す平面型ガスセンサでは、弾性表面波の伝搬路上に、特定のガス分子を吸着或いは吸蔵する感応膜15が設けられているため、この感応膜15が、特定のガス分子を吸着或いは吸蔵することによって、例えば、弾性表面波の伝搬速度、減衰係数、分散等が変化する。或いは、この様な直接的な伝搬特性の変化の他、膜自身の発熱などを介して、間接的に伝搬特性に変化が与えられる。したがって、送信側すだれ状電極11から受信側すだれ状電極13への弾性表面波の伝搬特性を計測することによって、特定のガス分子の吸着或いは吸蔵状態、ひいては特定のガス分子の有無や濃度を計測することができる。

### [0005]

一方、球上の弾性表面波の無回折伝搬による多重周回が、本発明者の一人である山中を含む研究グループにより、報告されている(非特許文献 1 参照。)。

# [0006]

### 【非特許文献1】

山中一司、他 2 名,電子情報通信学会技術研究報告(Technical Report of Institute of Electronics, Information and Communication Engineers), US 2 0 0 0 巻 1 4 号 (2 0 0 0 年)p 4 9.

# [0007]

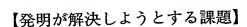


図18に示したような従来の平面弾性表面は素子においては、弾性表面波の伝搬における回折効果と圧電基板10の大きさによって、その伝搬距離が1mmから10mm程度と短かい距離に限定される。このため、センサとして十分な感度を得るためには、例えば20nm以上等のある程度の感応膜15の膜厚が必要だった。したがって、特に感応膜15を特定ガスの吸蔵薄膜にした場合は、反応速度が遅いという欠点を有していた。又、比較的厚い感応膜15は、特定のガス分子の吸着或いは吸蔵によって生じる薄膜の反応による相転移、温度変化による体積の膨張・収縮等の物理的変化及びその繰り返しの衝撃に対し弱いという欠点を有していた。

#### [0008]

なお、高感度にするために、図18に示す構造を発展させ、平面上に弾性表面 波の導波路による周回リングを構成して、伝搬距離を増加することを提案するこ とは、可能である。しかし、平面上の弾性表面波では分散の影響を完全に回避す ることは困難であり、波形がひずむ。更に平面上に形成した導波路の曲率の大き い部分では導波路からの漏れの抑制も困難であり、波が減衰する。

### [0009]

上記問題点を鑑み、本発明は、高感度、高速応答で、なおかつ機械的に丈夫なセンサヘッド及びこれを用いたガスセンサ、更にはセンサヘッドを実装したセンサユニットを提供することを目的とする。

# [0010]

# 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の第1の特徴は(イ)コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な周回帯を定義する曲面を有する3次元基体;(ロ)3次元基体の周回帯上に位置し、弾性表面波を周回帯に沿って励起する電気音響変換素子;(ハ)少なくとも一部が3次元基体の周回帯の少なくとも一部に存在し、特定のガス分子と反応する感応膜とを備えるセンサヘッドであることを要旨とする。ここで、「コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な周回帯」とは、周回帯の幅が平行な場合で、最も狭い幅で弾性表面波が周回する。「3次元基体

」は、周回帯の中心線に沿った第1の主方向に第1の曲率を有し、且つこの第1の主方向に直交する第2の主方向に第2の曲率を有することが好ましい。但し、第1の曲率と第2の曲率とは、必ずしも等しい必要はない。第1の主方向に定義される第1の曲率は必ずしも、一定の曲率半径である必要はないが、少なくとも伝搬経路上のあらゆる点でいずれも方向にも曲率は同じ符号である必要がある。第2の主方向に定義される第2の曲率も必ずしも、一定の曲率半径である必要はなく、第2の主方向にそった断面図で見た場合、周回帯の中心線近傍でミクロには平坦な外径面を形成するようなトポロジーも許容できる。即ち、周回帯の中心線近傍では曲率半径無限大であるが、第2の主方向に沿って周回帯の中心線から離れるに従い曲率半径が、連続的若しくは、階段状に小さくなるようなトポロジーでも良い。丁度、算盤玉の円周の端部を円柱面状にしたようなトポロジーや、二つの円錐を互いに底面で接続し、その接続部分の最大径となる円周の端部を円柱面状にしたようなトポロジーでも良い。

#### [0011]

簡単な場合として、「3次元基体」として真球を考えれば、周回帯の幅は球の 半径と弾性表面波の波長で決まる。球(真球)の周長と弾性表面波の波長との比 (又は弾性表面波の波数と球の半径との積)で定義される波数パラメータと、周 回帯の幅と球の半径との比で定義されるコリメート角の間には近似的に次の関係 がある(非特許文献参照。)。

[0012]

#### 【表1】

(表1)

波数パラメータ	コリメート角(゜)
150	15
300	9
450	8
600	7
750	6

表1によると、例えば、直径10mmの水晶球で、周波数が45MHzだと、波



数パラメータは438であり、コリメート角はおよそ8°で、周回帯の幅は、直径の約7/100くらいになる。

#### [0013]

「弾性表面波を周回帯に沿って励起する電気音響変換素子」としては、オルターニット・フェーズアレイのすだれ状電極を用いれば」良い。このすだれ状電極のフィンガーの長手方向は、周回帯の方向に直交するが、周回帯は、すだれ状電極の長手方向をすべて含んでいる必要がある。この様なトポロジーであれば、3次元基体はビヤ樽形状等でも良く、繭型やラクビーボール型でも良い。

#### [0014]

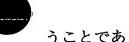
以上説明したように、一定の条件下では、真球以外の閉じた曲面上を周回する 弾性表面波素子も構成することができる。真球以外の曲面でも、1点で発生して リング状に広がる弾性表面波は1周回った後に同一点に戻ることができるが、そ の戻る時刻が曲面上の伝搬経路により異なり波形が時間軸上で広がってしまうた め、伝搬時間や周回共振周波数の変化を計測するセンサとしての精度が低下して しまう。このため、本発明の第1の特徴に係る「3次元基体」のトポロジーとし ては、真球が最も好ましい。

### [0015]

いずれにせよ、「3次元基体」は、中身の詰まった塊状である必要はなく、空洞部分(中空部部分)を有する3次元形状や、ある肉厚の殻により外面を形成した3次元形状でも良い。したがって、周回帯は、3次元基体の外周側表面に定義される場合と、3次元基体の空洞部分の内壁側表面に定義される場合がある。

# [0016]

本発明の第1の特徴に係る3次元基体の周回帯を伝搬する弾性表面波は、無回 折で多重周回する。例えば、直径10mmの水晶球を用いた計測結果によればそ の多重周回は300周から500周に及ぶ。これは、より小型の直径1mmの球 を用いたとしても、300周回で実効長900mmに等価な伝搬距離を持ってい ることを示している。したがって、従来の平面型(2次元構造)の弾性表面波素 子に比べれば、2桁程度伝搬距離が長い。このことは、伝搬遅延時間計測におい ては、従来よりも2桁程度の時間分解能の改善、ひいては感度の改善になるとい



うことである。

#### [0017]

本発明の第1の特徴に係る感応膜は、特定のガス分子と反応する、即ち、特定 のガス分子の吸着、吸蔵、化学反応若しくは触媒化学反応を生じ、それによりそ の弾性表面波伝搬特性に変化が生じる。例えば、特定のガス分子が感応膜に吸着 すれば、そのガス分子の質量効果により、弾性表面波の伝搬速度は遅くなるし、 振動振幅の減衰率も大きくなる。或いは特定のガス分子が感応膜と反応し、別の 化合物に変化する場合も弾性特性が変化し、弾性表面波の伝搬特性に差が生じる 。特定のガス分子と感応膜の反応による温度変化、又は感応膜を触媒とした化学 反応によっても、弾性表面波の伝搬特性が変化する。したがって、弾性表面波の 多重周回の遅延時間や周波数変化、或いは振幅、出力波形を検出することにより 、特定のガス分子の有無や濃度等を計測できる。

#### [0018]

本発明の第1の特徴に係る感応膜の厚さは、100 nm以下が好ましい。感応 膜上を弾性表面波が多重周回すれば良いので、感応膜の必要量は非常に少なくて 済み、感応膜の厚さを薄くすることにより、コストを大幅に削減できる。特に吸 蔵型感応膜の場合には、特定のガス分子の感応膜中への拡散が応答時間を律速し ているため、感応膜を薄くすることにより応答時間が早くなり、より実用的なセ ンサを供給できるからである。勿論同じ厚さならば飛躍的に高感度化ができ、従 来検知できなかったような感度が得られる。この場合の下限は1分子層になるが 、通常は、3分子層程度以上が好ましい。更に、感応膜を100nm以下が薄く することにより、外部温度変化や膜自身の反応熱の温度変化による膜の伸縮や、 化学反応や原子吸蔵による物理的な結晶構造変化の繰り返しに強い構造が実現で きる。この場合の下限は1分子層になるが、通常は、3分子層程度以上が好まし 6.7

# [0019]

又、感応膜の厚さが、弾性表面波の波長の1/500以下であることが好まし い。より好ましくは、感応膜の厚さが、弾性表面波の波長の1/1000以下と すべきである。



#### [0020]

更に、感応膜がパラジウム(Pd)を含む膜である場合に、本発明の第1の特徴に係るセンサヘッドは好適である。「Pdを含む膜」とは、単体のPd膜の他、チタン・パラジウム(Ti-Pd)、ニッケル・パラジウム(Ni-Pd)、金・パラジウム(Au-Pd)、銀・パラジウム(Ag-Pd)、若しくは金・銀・パラジウム(Au-Ag-Pd)等のパラジウム合金膜等が含まれる意である。この様な、Pdを含む感応膜は、特に水素ガス( $H_2$ )を検出するのに有効である。

#### [0021]

Pdを含む感応膜のように、材料として高価な材料の場合があるが、例えば、 球表面の一部に感応膜を形成すれば安価にできる。

#### [0022]

本発明の第2の特徴は、(イ) コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な 周回帯を定義する曲面を有する3次元基体;(ロ)3次元基体の周回帯上に位置 し、弾性表面波を周回帯に沿って励起し、且つ多重周回した弾性表面波から高周 波信号を生成する電気音響変換素子;(ハ)少なくとも一部が3次元基体の周回 帯の少なくとも一部に存在し、特定のガス分子と反応する感応膜;(二)電気音 響変換素子に高周波電気信号を供給する高周波発生部;(ホ)電気音響変換素子 から弾性表面波の伝搬特性に関する高周波信号を計測する検出・出力部とを備え たガスセンサであることを要旨とする。

### [0023]

本発明の第2の特徴は、第1の特徴において述べたセンサヘッドの電気音響変換素子を構成しているすだれ状電極に高周波信号を与える高周波発生部と、電気音響変換素子から弾性表面波の伝搬特性に関する高周波信号を計測する検出・出力部を備えたものである。検出・出力部は、電気音響変換素子から受信した高周波信号を検出し、遅延時間、周波数、或いは振幅等の弾性表面波の伝搬特性を測定する検出部と、伝搬特性の変化を特定のガス分子の有無や、濃度を換算して表示する出力部とを有する。この様な構成の、本発明の第2の特徴に係るガスセンサでは、特定のガス分子が感応膜に吸着すれば、そのガス分子の質量効果により

、弾性表面波の伝搬速度は遅くなるし、振動振幅の減衰率も大きくなる。或いは特定のガス分子が感応膜と反応し、別の化合物に変化する場合も弾性特性が変化し、弾性表面波の伝搬特性に差が生じる。特定のガス分子と感応膜15の反応による温度変化、又は感応膜を触媒とした化学反応によっても、弾性表面波の伝搬特性が変化するので、弾性表面波の多重周回の遅延時間や周波数変化、或いは振幅、出力波形を検出することにより、特定のガス分子の有無や濃度等を計測できる。

### [0024]

本発明の第2の特徴に係るガスセンサによれば、弾性表面波の多重周回現象を用いることにより、従来の平面型弾性表面波素子に比べて、1桁以上長い実効伝搬長を実現できる。そのため時間分解能を1桁以上あげることができるので、ガスセンサの感度を高くできる。又、第1の特徴において述べたように、特に吸蔵型感応膜の場合には、特定のガス分子の感応膜中への拡散が応答時間を律速しているため、感応膜を薄くすることにより応答時間が早くなり、より実用的なセンサを供給できる。更に、感応膜を薄くすることにより、外部温度変化や膜自身の反応熱の温度変化による膜の伸縮や、化学反応や原子吸蔵による物理的な結晶構造変化の繰り返しに強い構造にできる。

### [0025]

本発明の第2の特徴において、高周波発生部及び検出・出力部を3次元基体に 集積化すれば、ガスセンサを小型化でき好ましい。

# [0026]

本発明の第3の特徴は、(イ) コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な 周回帯を定義する曲面を有する3次元基体;(ロ)3次元基体の周回帯上に位置 し、弾性表面波を周回帯に沿って励起し、且つ多重周回した弾性表面波から高周 波信号を生成する電気音響変換素子;(ハ)少なくとも一部が3次元基体の周回 帯の少なくとも一部に存在し、特定のガス分子と反応する感応膜;(ニ)3次元 基体を搭載する実装基板;(ホ)実装基板上に配置され、電気音響変換素子に高 周波電気信号を供給する高周波発生部;(へ)実装基板上に配置され、電気音響 変換素子から弾性表面波の伝搬特性に関する高周波信号を計測する検出・出力部



;(ト)この実装基板の表面に配置され、高周波発生部と電気的に接続された第 1の実装配線;(チ)この実装基板の表面に配置され、検出・出力部と電気的に 接続された第2の実装配線;(リ)第1及び第2の実装配線のそれぞれと電気音 響変換素子とを電気的に接続する導電性接続体とを備えたセンサユニットである ことを要旨とする。「導電性接続体」としては金属バンプやボンディングワイヤ 等の半導体の実装工程で用いられる種々の導電性部材が使用可能である。

### [0027]

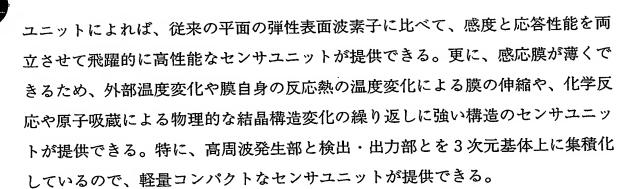
既に、第1及び第2の特徴における説明から明らかであろうが、本発明の第3の特徴に係るセンサユニットによれば、従来の平面の弾性表面波素子に比べて、感度と応答性能を両立させて飛躍的に高性能なセンサユニットが提供できる。更に、感応膜が薄くできるため、外部温度変化や膜自身の反応熱の温度変化による膜の伸縮や、化学反応や原子吸蔵による物理的な結晶構造変化の繰り返しに強い構造のセンサユニットが提供できる。

### [0028]

本発明の第4の特徴は、(イ) コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な周回帯を定義する曲面を有する3次元基体; (ロ) 3次元基体の周回帯上に位置し、弾性表面波を周回帯に沿って励起し、且つ多重周回した弾性表面波から高周波信号を生成する電気音響変換素子; (ハ) 少なくとも一部が3次元基体の周回帯の少なくとも一部に存在し、特定のガス分子と反応する感応膜; (ニ) 3次元基体上に集積化され、電気音響変換素子に高周波電気信号を供給する高周波発生部; (ホ) 3次元基体上に集積化され、電気音響変換素子から弾性表面波の伝搬特性に関する高周波信号を計測する検出・出力部; (へ) 3次元基体を搭載する実装基板; (ト) この実装基板の表面に配置された実装配線; (チ) 第1の実装配線と検出・出力部とを電気的に接続する導電性接続体とを備えたセンサユニットであることを要旨とする。第3の特徴で述べたように、「導電性接続体」としては金属バンプやボンディングワイヤ等の半導体の実装工程で用いられる種々の導電性部材が使用可能である。

### [0029]

第3の特徴に係るセンサユニットと同様に、本発明の第4の特徴に係るセンサ



#### [0030]

#### 【発明の実施の形態】

次に、図面を参照して、本発明の第1~第11の実施の形態を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。但し、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なることに留意すべきである。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参酌して判断すべきものである。又、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。又、以下に示す第1~第11の実施の形態は、この発明の技術的思想を具体化するための装置や方法を例示するものであって、この発明の技術的思想は、構成部品の材質、形状、構造、配置等を下記のものに特定するものでない。この発明の技術的思想は、特許請求の範囲において、種々の変更を加えることができる。

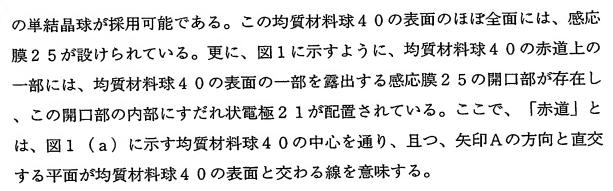
#### [0031]

### (第1の実施の形態)

本発明の第1の実施の形態に係るセンサヘッドは、図1に示すように、コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な周回帯Bを定義する曲面を有する3次元基体40と、この3次元基体40の周回帯B上に位置し、弾性表面波を周回帯Bに沿って励起する電気音響変換素子21と、3次元基体40の周回帯Bのほぼ全領域に存在し、特定のガス分子と反応する感応膜25とを備える。

### [0032]

3次元基体 40 としては、圧電結晶からなる均質材料球 40 が用いられている。均質材料球 40 としては、例えば、水晶、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、圧電セラミック(PZT)、ビスマスゲルマニウムオキサイド( $Bi_{12}GeO_{20}$ )等



### [0033]

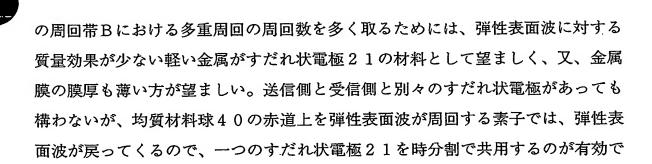
均質材料球40のような単結晶球の場合は、弾性表面波が周回するルートが周回帯Bに限定される。例えば、三方晶系結晶軸の一つを図1(a)に示す矢印Aの方向とすれば、赤道を中心として、ある幅を持つベルト状の周回帯Bで、弾性表面波が周回する。弾性表面波の伝搬特性からは、均質材料球40のZ軸を矢印Aの方向に取ることが望ましい。

### [0034]

すだれ状電極 2 1 は、いわゆるオルターニット・フェーズアレイであり、高周 波発生部 2 2 からスイッチ部 2 3 を介して供給された高周波電気信号を圧電変換して弾性表面波を励起する。更に、すだれ状電極 2 1 は、赤道上のベルト状の周回帯 B を周回してきた弾性表面波を圧電変換して、再び高周波電気信号に変換する機能をも兼ねている。すだれ状電極 2 1で再び高周波電気信号に変換された高周波電気信号は、スイッチ部 2 3 を介して検出・出力部 2 4 に供給され、検出・出力部 2 4 で検出される。スイッチ部 2 3 は高周波発生部 2 2 と検出・出力部 2 4 を切り換える。高周波発生部 2 2 からの高周波電気信号をすだれ状電極 2 1 に供給して、すだれ状電極 2 1が弾性表面波を送出後、所定の周回回数(第 n 周回: n ≥ 1)目の弾性表面波が戻ってくる前に、すだれ状電極 2 1 からの信号経路を検出・出力部 2 4 に切り換える。勿論、高周波発生部 2 2 からすだれ状電極 2 1 の方向、及びすだれ状電極 2 1 から検出・出力部 2 4 の方向への、方向性結合回路等でも構わない。

# [0035]

オルターニット・フェーズアレイを構成しているすだれ状電極21としては、 例えばアルミニウム (A1)、金 (Au) 等の金属膜を採用可能である。赤道上



#### [0036]

ある。

弾性表面波を励起し、又、受信するのに用いるすだれ状電極21は、図1(a)に示すように、均質材料球40の表面上で、その長手方向を赤道方向と垂直に取れば良い。すだれ状電極21の長さは、弾性表面波の速度、均質材料球40の半径等によって決定され、最適な値に設計することにより、一定幅の弾性表面波を多重周回させることができる。

#### [0037]

すだれ状電極21の長さが最適値より短い場合は、角度で90°周回すると弾性表面波の幅が最大になり、次の90°の周回で元の幅に戻り、以下それを繰り返す。一方、すだれ状電極21の長さが最適値より長い場合は、角度で90°周回すると弾性表面波の幅が最小になり、次の90°の周回で元の幅に戻り、以下それを繰り返す。したがって、所望の伝搬経路により、すだれ状電極21の長さを設計しても良い。オルターニット・フェーズアレイを構成しているすだれ状電極21の繰り返し周期は、弾性表面波の速度や均質材料球40の半径より、所望の周波数特性が得られるように設計する。繰り返し周期が短いほど弾性表面波に対する共振周波数が高くなり、表面との相互作用の効率が上がるために高感度になる。繰り返しの数が多いほど共振の幅が狭くなり、Q値が上昇する。

#### [0038]

センサヘッドとしての感度は、均質材料球40の表面に形成された感応膜25 の材料と構造に依存する。この感応膜25は、特定のガスと接触することにより、弾性表面伝搬特性に変化を及ぼすものであることが必要である。例えば、気体を表面に吸着させ、その質量効果により弾性表面波の伝搬速度を遅くなっても良いし、質量効果により伝搬強度が減衰しても良い。或いは、気体を感応膜25内

に吸蔵し、その薄膜の機械的堅さが変化し、弾性表面波の伝搬速度や減衰に変化を及ぼすものでも良い。更には、気体と反応することにより吸熱或いは発熱反応を起こし、弾性表面波の伝搬速度や減衰に影響を及ぼすものであっても良い。この感応膜25は、特定の気体とのみ選択的に反応を起こし、なおかつ、可逆反応

#### [0039]

を起こす材料であることが望ましい。

例えば、この様な感応膜 2 5 として、水素( $H_2$ )を収蔵し、水素化物を形成して機械的性質が変化するパラジウム( $P_d$ )、アンモニア( $N_3$ )に対する吸着性が高いプラチナ( $P_t$ )、水素化物を吸着する酸化タングステン( $W_0$ )、一酸化炭素( $C_0$ )、二酸化炭素( $C_0$ )、二酸化硫黄( $S_0$ )、二酸化窒素( $S_0$ )等を選択的に吸着するフタロシアニン( $S_0$ )等が知られている。

### [0040]

第1の実施の形態に係るセンサヘッドでは、すだれ状電極21より弾性表面波 を送出した後、特定の回数を多重周回した後の弾性表面波の遅延時間や振幅等の 伝搬特性を計測することによって、特定のガス分子の吸着或いは吸蔵状態、更に は特定のガス分子の有無や濃度を計測することができる。

#### [0041]

第1の実施の形態に係るセンサヘッドを用いたガスセンサの動作例が図 2 である。横軸には時間、縦軸には高周波電圧(振幅)が示してある。第1の実施の形態に係るセンサヘッドの表面に、特定のガス分子が吸着していないときにおいて、弾性表面波を送出後一定時間が経過し、特定の回数を多重周回を重ねた後の動作波形が図 2 の波形 6 である。但し、高周波電気信号で弾性表面波を励起した時間をゼロとし、特定の回数を多重周回後の波形近傍の時間軸を拡大して示してある。例えば、均質材料球 4 0 が直径 1 mmの水晶均質材料球 4 0 の場合においては、弾性表面波の 1 周回は約 1  $\mu$  s であり、高周波電気信号で弾性表面波を励起した時間をゼロとすると 1 0 0 回目の周回であれば、励起後約 1 0 0  $\mu$  s 経過した後の現象と言うことになる。

#### [0042]

表面に特定のガス分子が吸着したときには、表面に吸着した物質の質量効果により、弾性表面波の伝搬速度が遅くなる。このため、波形 7 に示すように弾性表面波には、矢印 C に示すような、更なる遅延が生じる。この波形 7 の遅延の有無や、大きさで特定のガス分子の有無や濃度を測定することができる。例えば、伝搬長約 3 mm、1  $\mu$  s o d e

#### [0043]

#### (第2の実施の形態)

本発明の第2の実施の形態に係るセンサヘッドは、図3 (a)に示すように、コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な周回帯Bを定義する曲面を有する3次元基体40と、この3次元基体40の周回帯B上に位置し、弾性表面波を周回帯Bに沿って励起する電気音響変換素子21と、3次元基体40の周回帯Bの一部に存在する特定のガス分子と反応する感応膜25とを備える。3次元基体40は、第1の実施の形態と同様な均質材料球40であるが、均質材料球40の一部のみに感応膜26が設けられている点が、第1の実施の形態とは異なる。そして、感応膜26が存在しない均質材料球40の赤道上の一部に、電気音響変換素子21としてのすだれ状電極21が配置されている。

### [0044]

即ち、第2の実施の形態に係るセンサヘッドでは、均質材料球40の表面の、すだれ状電極21の反対側に位置にあたる一部分にのみ感応膜26が設けられている。均質材料球40としては、第1の実施の形態に係るセンサヘッドと同様な水晶、LiNbO3、LiTaO3等の単結晶球が採用可能であるが、第2の実施の形態に係るセンサヘッドにおいては、直径10mmの水晶球の場合を説明する。感応膜26はPd膜で、弾性表面波の周回帯上に直径約6mmの円状領域として、真空蒸着法により20m 無製膜した。Pdは選択的に水素のみを吸収し、水素合金を形成するので、非常に選択性の良い水素ガスセンサとなる。又、Pdは、すだれ状電極21の形成及びアッセンブリ後に、球状弾性表面波素子の上面



にのみ真空蒸着法によって形成できるので、製作が容易である。

#### [0045]

Pdのように感応膜26が材料として高価な場合は、図3に示すように、球表面の一部に感応膜26を形成すれば、感応膜26の必要量が非常に少なくて済み、コストを大幅に削減できる。したがって、第2の実施の形態に係るセンサヘッドの工業的価値は非常に高い。

#### [0046]

図3 (b) が、第2の実施の形態に係るセンサヘッドの検出・出力部24で測定される信号波形である。縦軸には高周波の検出振幅を、横軸には時間経過を示す。弾性表面波の励振周波数は $45\,\mathrm{MHz}$ で、直径 $10\,\mathrm{mm}$ の水晶均質材料球 $40\,\mathrm{cl}$  における弾性表面波の周回時間は約 $10\,\mu$  s であり、 $41\,\mathrm{Bloolet}$  ( $400\,\mu$  s 前後)の信号を測定した。図3 (b)には、水素導入前のアルゴンガス $100\,\mathrm{mm}$  の場合と、水素を3%導入した後の波形を示す。Pdは水素を吸収して、水素化物を形成を形成し、機械的に堅くなるので、弾性表面波の速度は速くなり、遅延時間が減少する。水素3%を導入した場合の遅延時間の減少は約3ns(約7ppm)であった。

### [0047]

水素ガスセンサとして、その特性をアクリル製円筒のフローセルにより評価したのが図4である。図4の縦軸が弾性表面波の遅延時間が、横軸に時間経過である。まず純Arガスを流し、時刻3.0分に3.0vol%水素を含むArガスに切り換え、時刻8.0分に純Arガスに切り換えた。ガス流量は、0.2L/分、1.0L/分、5.0L/分と変化させた。ガス流量を増加させると、フローセル内のガスの置換が早くなるので応答時間は60秒ほどで飽和している。これは、水素がPd内を拡散するのに要する時間と考えられ、従来の平面型弾性表面波素子を用いた水素ガスセンサ(Pd膜厚190nm)の1/4以下の応答速度になっている。これは、主として感応膜26としてのPdの膜厚が従来の約1/10になっていることに起因する。

# [0048]

ここで、第2の実施の形態に係るセンサヘッドの水素に対する限界感度につい

て言及する。水素への応答時間を評価するため、41周回目の波形に、時間・周波数分解能の優れたガボール(Gabor)関数をマザー・ウェーヴレットとして用いるウェーヴレット変換を適用し、時刻 $403.040s\sim403.060s$ の間においてウェーヴレット変換の実部を最大とする時刻を求め、これを遅延時間とした。計測のサンプリング時間は0.5nsだったが、ウェーヴレット解析は0.025nsの時間間隔で補間したところ、0.025nsの分解能で有意な変化が見られた。一方、全遅延時間は $403\mu s$ なので、相対時間精度は0.025/40300=60ppbである。これは水素ガス濃度に換算すれば、30ppmに相当する。これは周回数を300周にすれば、ppm台の水素濃度精度も達成できることを意味している。逆に同一感度を保って、pd 慎を薄膜化すれば、応答時間を更に早めることができる。この様な極限的な計測精度を可能としたのは、均質材料球40の弾性表面波に固有の特性である無回折伝搬による超多重周回である。

#### [0049]

現在市販されている水素ガスセンサは接触燃焼方式及び半導体方式である。接触燃焼方式は水素以外の燃焼性ガスにも応答してしまい、選択性に問題がある。 又、接触燃焼方式は高濃度、半導体方式は低濃度のみで使用でき、広い濃度範囲にわたって使用できない。前述したように、平面型の弾性表面波素子を用いた水素ガスセンサにおいては、応答時間が問題となっている。したがって、従来は選択性、感度とそのダイナミックレンジ、応答時間等のすべてを満足する水素ガスセンサは存在しなかったが、第2の実施の形態に係るセンサヘッドは、非常に選択性に優れ、ppmの感度と、数%までのダイナミックレンジと、60秒以内の応答時間を有する、すべての点に優れた水素ガスセンサである。

### [0050]

(第3の実施の形態)

本発明の第3の実施の形態に係るセンサヘッドは、図5に示すように、弾性特性の均質な材料よりなる均質材料球40の少なくとも一部に圧電性薄膜41が形成されている。圧電性薄膜41が表面に形成されているので、第1及び第2の実施の形態とは異なり、均質材料球40は、圧電性を持たない物質(非圧電物質)

でも構わない。このため、均質材料球40の材料としては、アモルファス材料である硼珪酸ガラス,石英ガラスなどのガラス材料が採用可能である。圧電性薄膜41としては、硫化カドミウム(CdS)、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)、窒化アルミニウム(AlN)等が採用可能で、これらの薄膜は、公知のスパッタリング法、真空蒸着法等で均質材料球40の表面に堆積すれば良い。

#### [0051]

均質材料球40と圧電性薄膜41の表面には、感応膜25が設けられている。 圧電性薄膜41は弾性表面波を励起し、又、受信するのに用いるすだれ状電極2 1の近傍にのみあれば良い。非圧電物質の表面に直接、すだれ状電極21で弾性 表面波を励起することはできない。電界が加わっても、結晶が歪まないからである。したがって、すだれ状電極21の直下等、すだれ状電極21の近傍にのみ少なくとも、圧電性薄膜41があれば、弾性表面波を励起し、又、受信することができる。高周波発生部22、スイッチ部23、検出・出力部24に関しては、第1の実施の形態に係るセンサヘッドと同様であり、重複した説明を省略する。

### [0052]

図5 (b) には、図5 (a) に示した第3の実施の形態に係るセンサヘッドの断面構造を示した。すだれ状電極21の設計については第1の実施の形態に係るセンサヘッドと何ら変わるところはない。図5 (b) に示す断面図においては、すだれ状電極21が圧電性薄膜41の上に形成されているが、すだれ状電極21の位置はこれに限ることはなく、例えば均質材料球40と圧電性薄膜41の間にあっても構わないし、圧電性薄膜41の上下を1対のすだれ状電極21で挟み込むような構造にしても良い。いずれの場合においても、弾性表面波の周回帯Bは、すだれ状電極21の長手方向に対して直角な方向となり、任意の方向を選択できる。

# [0053]

センサヘッドとしての感度は、均質材料球40の表面に形成された感応膜25の材料と構造により決められる。この感応膜25は、特定のガスと接触することにより、弾性表面伝搬特性に変化を及ぼすものであることが必要である。例えば、気体を表面に吸着させ、その質量効果により弾性表面波の伝搬速度を遅くなっ

ても良いし、質量効果により伝搬強度が減衰しても良い。或いは、気体を感応膜25内に吸蔵し、その薄膜の機械的堅さが変化し、弾性表面波の伝搬速度や減衰に変化を及ぼすものでも良い。更には、気体と反応することにより吸熱或いは発熱反応を起こし、弾性表面波の伝搬速度や減衰に影響を及ぼすものであっても良い。この感応膜25は、特定の気体とのみ選択的に反応を起こし、なおかつ、可逆反応を起こす材料であることが望ましい。

#### [0054]

### (第4の実施の形態)

本発明の第4の実施の形態に係るセンサヘッドは、図6に示すように、弾性表面波の周回帯Bにのみ感応膜25を形成されていることが特徴である。弾性特性の均質な材料よりなる均質材料球40の少なくとも一部に圧電性薄膜41が形成されている。圧電性薄膜41は弾性表面波を励起し、又、受信するのに用いるすだれ状電極21の近傍にのみある。そして、すだれ状電極21の長手方向に直角に弾性表面波の周回帯Bがある。高周波発生部22、スイッチ部23、検出・出力部24に関しては、第1及び第3の実施の形態に係るセンサヘッドと同様であり、重複した説明を省略する。

### [0055]

第4の実施の形態に係るセンサヘッドでは感応膜25は、弾性表面波の周回帯 Bの近傍にのみ形成されている。感応膜25をパターニングする必要がある反面 、感応膜25がない表面を、他の目的に使用できるという利点を有している。

### [0056]

Pdのように感応膜25が材料として高価な場合は、図6に示すように、周回帯Bのみに感応膜25を形成すれば、感応膜25の必要量が非常に少なくて済み、コストを大幅に削減できる。したがって、第4の実施の形態に係るセンサヘッドの工業的価値は非常に高い。

### [0057]

図7には、第4の実施の形態に係るセンサヘッドの変形例(第1変形例)として、高周波発生部62、スイッチ部63や検知・出力部64を均質材料球40の表面上に集積化した模式的な構造例を示した。均質材料球40の少なくとも一部

に圧電性薄膜41が形成され点は、図6と同様である。圧電性薄膜41は弾性表面波を励起し、又、受信するのに用いるすだれ状電極21の近傍にのみあり、すだれ状電極21の長手方向に直角に弾性表面波の周回帯Bがある。感応膜25は、弾性表面波の周回帯Bの近傍にのみ形成されているため、それ以外の領域に他の回路を形成できる。

### [0058]

図7に示す均質材料球40は、表面に酸化膜が形成されたシリコン球40が望ましい。弾性表面波の伝搬に対する均質性を酸化膜により近似的に確保した上で、感応膜25を形成する領域を除いて酸化膜を除去することで、弾性表面波の伝搬に寄与しない領域に球面半導体製造技術によって、高周波発生部62、スイッチ部63、検知・出力部64等の回路、更には、その他の高周波回路や集積回路を形成でき、ガスセンサを小型化できる。

#### [0059]

勿論、均質材料球40として硼珪酸ガラスや石英ガラス等のガラス材料を用い、高周波回路や集積回路を形成する部分に、多結晶シリコン薄膜或いはアモルファスシリコン薄膜を堆積させ、その上に薄膜トランジスタを集積することもできる。多結晶シリコン薄膜やアモルファス薄膜は熱処理やレーザーアニールによって単結晶化してから用いても良い。新たに薄膜を形成する方式は、均質材料球40を用いたセンサヘッドにも応用できることは言うまでもない。

# [0060]

図8には、第4の実施の形態に係るセンサヘッドの他の変形例(第2変形例)として、複数の弾性表面波の周回帯B-1及びB-2を有していて、それぞれの周回帯B-1及びB-2に対して異なる感応膜25a及び25bを形成し、複数のガス種の同時計測を行う場合の模式的な構造例を示した。均質材料球40の少なくとも一部に圧電性薄膜41a及び41bが形成されている。圧電性薄膜41a及び41bは弾性表面波を励起し、又、受信するのに用いるすだれ状電極21a及び21bの近傍にのみあり、すだれ状電極21a及び21bの長手方向に直角に弾性表面波の周回帯B-1及びB-2がある。それぞれの周回帯B-1及びB-2はできるだけ重複しないように、すだれ状電極21a及び21bの配置が

決められる。感応膜25a及び25bは、弾性表面波の周回帯Bの近傍にのみ形成される。感応膜25a及び25bの種類を変えることにより、異なる種類のガス種を計測することが可能になる。勿論同一の感応膜とし、それぞれの周回帯Bー1及びB-2からの検出結果を平均化することで精度の向上を測っても構わないし、測定感度に重点をおいた比較的膜厚の厚い感応膜と、反応速度に重点をおいた比較的薄い感応膜を組み合わせて使用しても良い。

#### [0061]

図8に示す構造の高周波発生部22、スイッチ部23、検出・出力部24は、 第1及び第3の実施の形態に係るセンサヘッドとほぼ同様であるが、スイッチ部 23が二つのすだれ状電極21a及び21bに同時に接続されている点が異なる 。感応膜25a及び25bが異なれば、基準となる被測定ガスがない場合の弾性 表面波の伝搬特性も異なるため、時分割での計測が可能である。

### [0062]

図8に示すように、複数の周回帯B-1及びB-2を有する場合は、ここに記述される以外にも、一つのスイッチ部から、別々に二つのすだれ状電極に配線を行い、交互に時分割計測を行う方法によっても実施できる。

### [0063]

又、図8では、周回帯B-1及びB-2が二つの場合について説明されているが、すだれ状電極21a及び21bの長さを最適化すると、弾性表面波の周回帯B-1及びB-2の幅は常に一定とすることができ、しかも高々均質材料球 40の直径の約1/10程度にできるため、更に多くの周回帯B-1, B-2, B-3, …・を取ることが可能である。例えば、においのように、同時に多数のガス分子の存在やその濃度を測定する必要がある場合には、更に多くの周回帯B-1, B-2, B-3, …・を取る構造が、特に有効である。

# [0064]

(第5の実施の形態)

ところで、本発明のセンサヘッドは、弾性表面波の伝搬特性を利用しているために、周囲温度の影響を受ける。したがって、温度に対する補正をすることが望ましい。



### [0065]

図9には異なる二つの均質材料球40a及び40bを用いて温度構成を行った 模式的な構造例を示す。弾性特性の均質な材料よりなる二つの均質材料球40a 及び40bのそれぞれの少なくとも一部に圧電性薄膜41a及び41bがおのお の形成されている。圧電性薄膜41a及び41bは弾性表面波を励起し、又、受 信するのに用いるそれぞれのすだれ状電極21a及び21bの近傍にのみあり、 すだれ状電極21a及び21bの長手方向に直角に弾性表面波の周回帯B-1及 びB-2がある。感応膜25は、一方の均質材料球40aにのみ形成され、他方 の均質材料球40bには形成されない。一方の弾性表面波素子は感応膜25の存 在により、前述した第1の実施の形態に係るセンサヘッドと同様な動作をする。 これに対して他方の弾性表面波素子は、感応膜25が存在しないために、その弾 性表面波の伝搬特性は温度の影響のみを受ける。

#### [0066]

図9に示す構造の高周波発生部22c、スイッチ部23a,23b、検出・出力部24は、第1、第3及び第4の実施の形態に係るセンサヘッドとほぼ同様であるが、共通の高周波発生部22cで発生させた高周波電気信号は二つに分かれて、それぞれ接続切り換えスイッチ23a及び23bによりすだれ状電極21a及び21bに同時に接続される点が異なる。それぞれの均質材料球40a及び40bの遅延信号は、再び接続切り換えスイッチ23a及び23bにより、検出・出力部24に伝えられる。ここで、常時弾性表面波の遅延時間の差を測定することによって、温度の影響を取り除き、精度の高い計測を行うことができる。

### [0067]

第5の実施の形態に係るセンサヘッドによれば、二つの均質材料球40 a 及び40 b を、感応膜25の有無を除いてまったく同様に実現することにより、二つの信号の差分によって直接温度の影響を取り除いた計測が行えるために、温度補正が容易である。

### [0068]

(第6の実施の形態)

本発明の第6の実施の形態に係るセンサヘッドは、図10に示すように、異な



る二つの弾性表面波の周回帯B-1及びB-2を利用した温度校正例である。均質材料球40の少なくとも一部に圧電性薄膜41a及び41bが形成されている。圧電性薄膜41a及び41bは弾性表面波を励起し、又、受信するのに用いるすだれ状電極21a及び21bの近傍にのみあり、すだれ状電極21a及び21bの長手方向に直角に弾性表面波の周回帯B-1及びB-2がある。それぞれの周回帯B-1及びB-2はできるだけ重複しないように、すだれ状電極21a及び21bの配置が決められる。感応膜25は、一方の弾性表面波の周回帯B-1の近傍にのみ形成される。

#### [0069]

第6の実施の形態に係るガスセンサの高周波発生部22、スイッチ部23、検出・出力部24は、第1及び第3の実施の形態に係るセンサヘッド等で説明した構成とほぼ同様であるが、スイッチ部23が二つのすだれ状電極21a及び21bに同時に接続されている点が異なる。一方の弾性表面波の周回帯B-1にのみ感応膜25が存在し、他方には存在しないので、検出・出力部24で、常時弾性表面波の遅延時間の差を測定することによって、温度の影響を取り除き、精度の高い計測を行うことができる。

### [0070]

第6の実施の形態に係るセンサヘッドによれば、同一の均質材料球40上に二つの周回帯B-1及びB-2が空間的にも近接して設けられ、しかも同一計測法による温度計測手段を備えているために、温度補正精度が極めて高い。

#### [0071]

### (第7の実施の形態)

本発明の第7の実施の形態に係るセンサヘッドは、図11に示すように、均質材料球40上に温度センサ42を備えている。均質材料球40の少なくとも一部に圧電性薄膜41が形成されている。圧電性薄膜41は弾性表面波を励起し、又、受信するのに用いるすだれ状電極21の近傍にのみあり、すだれ状電極21の長手方向に直角に弾性表面波の周回帯Bがある。感応膜25は、弾性表面波の周回帯Bの近傍にのみ形成されているため、それ以外の領域に他の回路を形成できる。



このため、第7の実施の形態に係るセンサヘッドでは、高周波発生部62、スイッチ部63や検知・出力部64が均質材料球40表面に集積化されている。

#### [0073]

更に第7の実施の形態に係るセンサヘッドでは弾性表面波の周回帯Bから外れたところに温度センサ42が設けられている。温度センサ42は、例えば熱電対式、半導体式が用いられる。温度センサ42は弾性表面波の周回帯Bに非常に近い位置に設けられているので、温度校正の精度が高い。

#### [0074]

#### (第8の実施の形態)

本発明の第8の実施の形態に係るセンサヘッドは、図12に示すように、均質 材料球40の周回帯Bに空洞31を介してカバー32が設けられいる。カバー3 2は例えばガス透過性があるように、メッシュ状の金属や多孔質材料で形成する 。ガスを透過させるための穴径は、均質材料球40表面の弾性表面波の波長に比 ベて十分小さくなるように設定する。

### [0075]

このカバー32の存在により、弾性表面波の周回帯Bに大きなパーティクルが付着して弾性表面波の伝搬特性に影響を与え、計測に誤差が生じるのを避けることができる。即ち、本発明の第8の実施の形態に係るセンサヘッドによれば、測定環境下におけるパーティクルの付着によるセンサヘッド特性の劣化を防ぐことが可能になる。

### [0076]

勿論カバー32の一部にガス導入口と排出口を設けて、弾性表面波の周回帯B 上にのみガスを流す構造としても構わない。

### [0077]

# (第9の実施の形態)

本発明の第9の実施の形態に係るセンサユニットは、図13に示すように、3 次元基体40を搭載する実装基板62と、実装基板62上に配置され、電気音響 変換素子(図示省略)に高周波電気信号を供給する高周波発生部(図示省略)と 、実装基板62上に配置され、電気音響変換素子から弾性表面波の伝搬特性に関する高周波信号を計測する検出・出力部(図示省略)と、この実装基板62の表面に配置され、高周波発生部と電気的に接続された第1の実装配線61aと、この実装基板62の表面に配置され、検出・出力部と電気的に接続された第2の実装配線61bと、第1の実装配線61a及び第2の実装配線61bのそれぞれと電気音響変換素子とを電気的に接続する導電性接続体50a,50bとを備えている。

#### [0078]

電気音響変換素子の図示を省略しているが、既に説明した第1~第8の実施の 形態に係るセンサヘッドの構造から容易に理解できるであろう。即ち、第9の実 施の形態に係るセンサユニットは、第1~第8の実施の形態において説明したセ ンサヘッドのいずれかを、平行平板形状の実装基板62上に導電性接続体50a ,50bとしての金属バンプ50a,50bを用いて、実装した実装体(アセン ブリ)である。より具体的には、実装基板62上に、実装配線61a,61bが パターニングされ、この実装配線61a,61bに、金属バンプ50a,50b を用いて、第1~第8の実施の形態に係るセンサヘッドのいずれかで説明した、 センサヘッドが実装されている。

### [0079]

金属バンプ50a, 50bは、半田ボール、金(Au)バンプ、銀(Ag)バンプ、銅(Cu)バンプ、ニッケル/金(Ni-Au)バンプ、或いはニッケル/金/インジウム(Ni-Au-In)バンプ等が使用可能である。半田ボールとしては、直径 $100\mu$ m~ $250\mu$ m、高さ $50\mu$ m~ $200\mu$ mの錫(Sn):鉛(Pb)=6:4の共晶半田等が使用可能である。或いは、Sn:Pb=5:95の半田でも良い。用いられ、熱圧着と超音波振動の組み合わせ、或いは熱溶融等によって接着が行える。

### [0080]

実装基板62の材料としては、有機系の種々な合成樹脂、セラミック、ガラス等の無機系の材料が使用可能である。有機系の樹脂材料としては、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂等が、使用

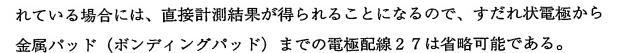
可能で、又板状にする際の芯となる基材は、紙、ガラス布、ガラス基材などが使用される。無機系の基板材料として一般的なものはセラミックである。又、放熱特性を高めるものとして金属基板、透明な基板が必要な場合には、ガラスが用いられる。セラミック基板の素材としてはアルミナ(A 1 2 O 3)、ムライト(3 A 1 2 O 3・2 S i O 2)、ベリリア(B e O)、窒化アルミニウム(A 1 N)、窒化珪素(S i C)等が使用可能である。更に、鉄、銅などの金属上に耐熱性の高いポリイミド系の樹脂板を積層して多層化した金属ベースの基板(金属絶縁基板)でも構わない。実装配線 6 1 a,6 1 b としては、金、銅、アルミニウム等の金属薄膜が使用可能である。

#### [0081]

均質材料球40は、弾性表面波の周回帯Bが赤道近傍に限られているため、周 回帯Bでなければどこに金属バンプ50a,50bを接続詞、均質材料球40を 固定しても構わない。金属バンプ50a,50bを取り付けるための金属パッド (ボンディングパッド) は弾性表面波の周回帯 Bを避けて設置される。しかし、 実装基板62側に配置された高周波発生部からすだれ状電極にパワーを供給し、 すだれ状電極から高周波電気信号を実装基板62側に配置された検出・出力部へ 供給するためには、すだれ状電極から電極配線27が延長形成され、この電極配 線27の端部に、金属パッド (ボンディングパッド) が設けられる。なお、図1 3では、特に、高周波発生部や検出・出力回路については図示していないが、第 9の実施の形態に係るセンサユニットでは、高周波発生部や検出・出力回路は、 実装基板62上に配置されている。そして、第1の実装配線61aが高周波発生 部と電気的に接続され、第2の実装配線61bが検出・出力部と電気的に接続さ れている。そして、導電性接続体50a,50bとしての金属バンプ50a,5 0 bが、それぞれ、第1及び第2の実装配線61bのそれぞれと電気音響変換素 子(図示省略)とを電気的に接続している。この様な高周波発生部や検出・出力 回路が、実装基板62上に形成されたシステム・オン・パッケージの他に、実装 基板62の外に別途接続しても構わない。

### [0082]

一方、均質材料球40上に高周波発生部や検出・出力回路等の回路が集積化さ



#### [0083]

なお、第9の実施の形態に係るセンサユニットの実装方法では、被計測ガスを 実装基板62の表面と平行に流すことが好ましい。

#### [0084]

図14は、図13に示したセンサユニットの実装方法を用いて、複数のセンサヘッド(球状弾性表面波素子)をアレイ状に実装した場合の模式的な構造例である。センサヘッド(球状弾性表面波素子)1が、実装基板62上にアレイ状に配列されている。弾性表面波を励起し、又、受信するのに用いるすだれ状電極21は、それぞれの均質材料球40の裏面で、図示を省略した金属バンプにより実装基板62上の図示を省略した実装配線に接続される。それぞれの球状弾性表面波素子1は、球状弾性表面波素子毎に、異なる感応膜を有し、異なるガス分子を計測するようにすることができる。

### [0085]

#### (第10の実施の形態)

本発明の第10の実施の形態に係るセンサユニットは、図15に示すように、 3次元基体40を搭載する実装基板62と、実装基板62上に配置され、電気音響変換素子(図示省略)に高周波電気信号を供給する高周波発生部(図示省略)と、実装基板62上に配置され、電気音響変換素子から弾性表面波の伝搬特性に関する高周波信号を計測する検出・出力部(図示省略)と、この実装基板62の表面に配置され、高周波発生部と電気的に接続された第1の実装配線64aと、この実装基板62の表面に配置され、検出・出力部と電気的に接続された第2の実装配線64bと、第1の実装配線64a及び第2の実装配線64bのそれぞれと電気音響変換素子とを電気的に接続する導電性接続体63a,63bとを備えている。

#### [0086]

電気音響変換素子の図示を省略しているが、既に説明した第1~第8の実施の 形態に係るセンサヘッドの構造から容易に理解できるであろう。



#### [0087]

センサヘッドを、平行平板形状の実装基板 6 2 に導電性接続体 6 3 a, 6 3 b としてのボンディングワイヤ 6 3 a, 6 3 b を用いて、実装した第 9 の実施の形態に係るセンサユニットとは異なる構造の実装体(アセンブリ)である。

#### [0088]

第10の実施の形態に係るセンサユニットでは、エポキシ樹脂等で形成された 実装基板62に特徴があり、実装基板62の表面(第1主表面)に、均質材料球 40より直径の大きな空洞66が設けられている。実装基板62の表面(第1主 表面)の空洞66の周辺部には、実装配線61a,61bがパターニングされて いる。そして、均質材料球40が、ボンディングワイヤ63a,63bにより実 装配線61a,61bに電気的に接続され、同時に空洞66中に宙釣りに保持さ れる。

#### [0089]

ボンディングワイヤ63a,63bは、例えば金、アルミニウム、銅の細いワイヤが用いられる。特に金ワイヤのように柔らかい材料を用いる場合には、第10の実施の形態に係るセンサユニットの実装形状を組立した後に、金表面にクロム等の堅い金属を鍍金法にて堆積させ、機械強度を改善しても良い。均質材料球40は、弾性表面波の周回帯Bが赤道近傍に限られているため、周回帯Bでなければどこで均質材料球40を固定しても構わない。ボンディングワイヤ63a,63bを取り付けるためのボンディングパッドは、弾性表面波の周回帯Bを避けるように配置する。

# [0090]

第10の実施の形態に係るセンサユニットにおいても、高周波発生部や検出・ 出力回路については記述されていないが、実装基板62上に形成するシステム・ オン・パッケージでも構わないし、実装基板62の外に別途接続しても構わない 。均質材料球40上にこれらの回路が集積化されている場合には、直接計測結果 が得られることになる。なお、第10の実施の形態に係るセンサユニットの実装 方法では、被計測ガスを実装基板62の表面と垂直に流し、空洞66中を通過さ せることが好ましい。



図16は図15の実装法を用いて、複数の球状弾性表面波素子(センサヘッド)をアレイ状に実装した場合の模式的な構造例である。球状弾性表面波素子(センサヘッド) $X_{11}$ ,  $X_{12}$ ,  $X_{13}$ ,  $X_{21}$ ,  $X_{22}$ ,  $X_{23}$ , ……が、実装基板65上の空洞 $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{21}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ , ……内にアレイ状配列されている。弾性表面波を励起し、又、受信するのに用いるすだれ状電極 $Q_{11}$ ,  $Q_{12}$ ,  $Q_{13}$ ,  $Q_{21}$ ,  $Q_{22}$ ,  $Q_{23}$ , ……は金属ワイヤ63 a 11, 63 a 12, 63 a 13, 63 a 13, 10 a 10

[0092]

(第11の実施の形態)

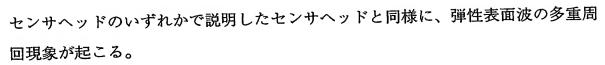
第1~第8の実施の形態に係るセンサヘッドでは、周回帯Bが3次元基体4 0の外周側表面に定義された場合を説明した。しかし、周回帯は、3次元基体の 空洞部分の内壁側表面にも定義可能である。

[0093]

本発明の第11の実施の形態に係るセンサヘッドは、図12に示すように、弾性特性の均質な材料よりなる3次元基体としての筐体74の内部に、球状の内面を有する空洞部分(センシングキャビティ)75が設けられている。そして、このセンシングキャビティ(空洞部分)75の内壁側表面に周回帯が定義されている。即ち、第11の実施の形態に係るセンサヘッドにおいては、センシングキャビティ(空洞部分)75の内壁側表面に感応膜73が形成されており、感応膜73と筐体74の境界面の一部に、圧電性薄膜72、及びすだれ状電極71が形成されている。

[0094]

第11の実施の形態に係るセンサヘッドのセンシングキャビティ75の空洞部 分の内壁側表面に定義された周回帯を用いても、第1~第8の実施の形態に係る



### [0095]

第11の実施の形態に係るセンサヘッドの構造は、電鋳法と同様な方法で実現できる。即ち、第1~第8の実施の形態に係るセンサヘッドのいずれかで説明したセンサヘッド製造のためのシリコン球40を電鋳母型(マスター)として用い、第1~第8の実施の形態に係るセンサヘッドのいずれかで説明したセンサヘッドの製造方法とは逆の順序で、感応膜73、圧電性薄膜72、すだれ状電極71、筐体74を順に堆積した後、電鋳母型(マスター)としてのシリコン球40を、二フッ化キセノン(XeF2)でエッチング除去することで、容易にセンシングキャビティ75を製造できる。XeF2はシリコンのみをエッチングし、他の材料に対する選択比が非常に大きいので、感応膜25、圧電性薄膜、すだれ状電極21等の材料として、これまで述べてきた材料がそのまま使用できる。

#### [0096]

第11の実施の形態に係るセンサヘッドにおいては、弾性表面波の伝搬面がセンシングキャビティ75の内壁側にあるために、パーティクルの影響を受けにくい。そして、非常に少ない量の被計測ガスをサンプリングしてセンシングキャビティ75にガス入口81からガス出口82向かって流せば良いので、高感度、且つ、高応答性であるだけでなく、非常に小型で効率が良い。

### [0097]

# (その他の実施の形態)

上記のように、本発明は第1~第11の実施の形態によって記載したが、この 開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解すべきで はない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、模式的な構造例及び運 用技術が明らかとなろう。

# [0098]

既に述べた第1~第11の実施の形態に係るセンサヘッドの説明においては、 「3次元基体」として、均質材料球40を用いた場合を例示したが、 3次元基体は真球に限定されず、センサとしての精度の低下等を許容できる場合



は、ビヤ樽形状等でも良く、繭型やラクビーボール型でも良い。即ち、本発明の「3次元基体」は、周回帯の中心線に沿った第1の主方向に第1の曲率を有し、且つこの第1の主方向に直交する第2の主方向に周回帯の近傍で、第2の曲率を有していれば、コリメートされた弾性表面波が多重周回可能である。第2の曲率を有する周回帯の幅は、第2の主方向と曲率半径と、弾性表面波の波長で決まる。例えば、第2の主方向の曲率半径が5mm程度であれば、周波数が45MHzでは、周回帯の幅は、第2の主方向の曲率半径の約7/50ぐらいになる。

## [0099]

このため、周回帯の幅から外れた第2の主方向の遠方では、多面体形状等を有していても、コリメートされた弾性表面波が多重周回可能なトポロジーが存在し うる。

## [0100]

更に、第1~第11の実施の形態に係るセンサヘッドの構造は、実空間での3次元構造について述べたが、弾性テンソル空間において、弾性定数等を徐々に変化させ、実空間で曲面と等価な構造を実現しても良い。例えば、第2の主方向に沿って、周回帯の中心から離れるに従い、徐々に弾性特性を変化させても、球面と同様な効果が実現できる。

## [0101]

この様に、本発明はここでは記載していない様々な実施の形態に係るセンサヘッド等を含むことは勿論である。したがって、本発明の技術的範囲は上記の説明から妥当な特許請求の範囲に係る発明特定事項によってのみ定められるものである。

# [0102]

# 【発明の効果】

本発明によれば、高感度、高速応答で、なおかつ機械的に丈夫なセンサヘッド 及びこれを用いたガスセンサ、更にはセンサヘッドを実装したセンサユニットが 提供できる。

# 【図面の簡単な説明】

## 【図1】



図1 (a) は、本発明の第1の実施の形態に係るセンサヘッドの構造を説明するための模式的な鳥瞰図で、図1 (b) は、図1 (a) に示す構造の弾性表面波の周回帯の中心を切る面から見た赤道断面図である。

#### 【図2】

本発明の第1の実施の形態に係るセンサヘッドを用いたガスセンサの検出・出力部で測定される弾性表面波の多重周回に起因した信号波形の遅延を説明する図である。

#### 【図3】

図3 (a) は、本発明の第2の実施の形態に係るセンサヘッドの構造を説明する赤道断面図で、図3 (b) は、センサヘッドを用いたガスセンサの検出・出力部で測定される弾性表面波の多重周回に起因した信号波形を説明するグラフである。

## 【図4】

本発明の第2の実施の形態に係るセンサヘッドの応答速度のガス流量依存性を 説明するグラフである。

#### 【図5】

図5 (a) は、本発明の第3の実施の形態に係るセンサヘッドの構造を説明するための模式的な鳥瞰図で、図5 (b) は、図5 (a) に示す構造の弾性表面波の周回帯の中心を切る面から見た赤道断面図である。

#### 【図6】

本発明の第4の実施の形態に係るセンサヘッドの構造を説明するための模式的 な鳥瞰図である。

#### 【図7】

本発明の第4の実施の形態の変形例(第1変形例)に係るセンサヘッドの構造 を説明するための模式的な鳥瞰図である。

## 【図8】

本発明の第4の実施の形態の他の変形例(第2変形例)に係るセンサヘッドの 構造を説明するための模式的な鳥瞰図である。

## 【図9】



本発明の第5の実施の形態に係るセンサヘッドの構造を説明するための模式的 な鳥瞰図である。

#### 【図10】

本発明の第6の実施の形態に係るセンサヘッドの構造を説明するための模式的 な鳥瞰図である。

#### 【図11】

本発明の第7の実施の形態に係るセンサヘッドの構造を説明するための模式的 な鳥瞰図である。

#### 【図12】

本発明の第8の実施の形態に係るセンサヘッドの構造を説明するための模式的な赤道断面図である。

#### 【図13】

本発明の第9の実施の形態に係るセンサユニットの構造を説明するための模式 的な断面図である。

## 【図14】

本発明の第9の実施の形態に係るセンサユニットの実装方法を用いて、複数のセンサヘッド (球状弾性表面波素子)をアレイ状に実装した場合の模式的な鳥瞰図である。

## 【図15】

本発明の第10の実施の形態に係るセンサユニットの構造を説明するための模式的な断面図である。

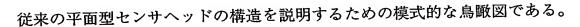
## 【図16】

本発明の第10の実施の形態に係るセンサユニットの実装方法を用いて、複数のセンサヘッド (球状弾性表面波素子)をアレイ状に実装した場合の模式的な鳥瞰図である。

## 【図17】

本発明の第8の実施の形態に係るセンサヘッドの構造を説明するための模式的 な赤道断面図である。

## 【図18】



## 【符号の説明】

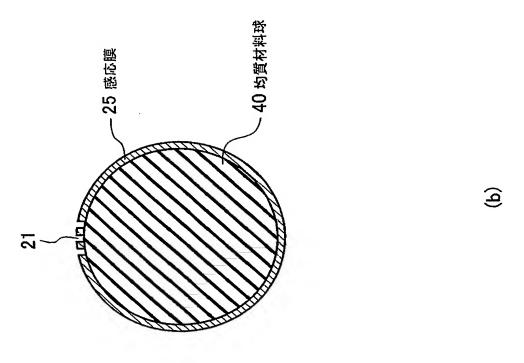
- 10 圧電基板
- 11, 13, 21, 21a, 21b, 71 すだれ状電極
- 12, 22, 22c, 62 高周波発生部
- 14 出力部
- 15, 25, 25a, 25b, 26, 73 感応膜
- 23, 23a, 23b, 63 スイッチ部
- 24,64 検出・出力部
- 25, 25a, 25b, 26 感応膜
- 27 電極配線
- 3 1 空洞
- 32 カバー
- 40, 40a, 40b 均質材料球
- 41, 41a, 41b、72 圧電性薄膜
- 42 温度センサ
- 50a, 50b 金属バンプ
- 61a,61b 実装配線
- 62,65 実装基板
- 63a,63b ボンディングワイヤ
- 64a,64b 実装配線
- 6 6 空洞
- 74 筐体
- 75 センシングキャビティ
- 81 ガス入口
- 82 ガス出口
- C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>23</sub>, ····· 空洞
- 1, X<sub>11</sub>, X<sub>12</sub>, X<sub>13</sub>, X<sub>21</sub>, X<sub>22</sub>, X<sub>23</sub>, ····· 球状弹性表面波素子
- Q<sub>11</sub>, Q<sub>12</sub>, Q<sub>13</sub>, Q<sub>21</sub>, Q<sub>22</sub>, Q<sub>23</sub>, ····· すだれ状電極

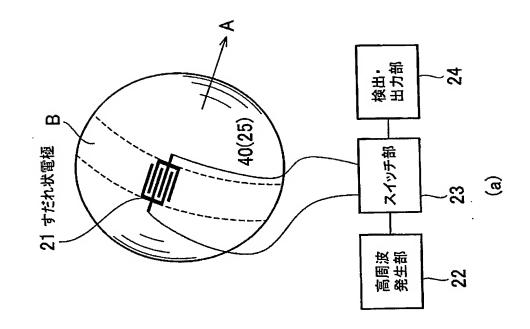
 $6\ 3\ a_{11}$ ,  $6\ 3\ a_{12}$ ,  $6\ 3\ a_{23}$ ,  $6\ 3\ a_{21}$ ,  $6\ 3\ a_{22}$ ,  $6\ 3\ a_{23}$ ,  $6\ 3\ b_{11}$ ,  $6\ 3\ b_{12}$ ,  $6\ 3\ b_{23}$ ,  $6\ 3\ b_{23}$ ,  $\cdots$  金属ワイヤ



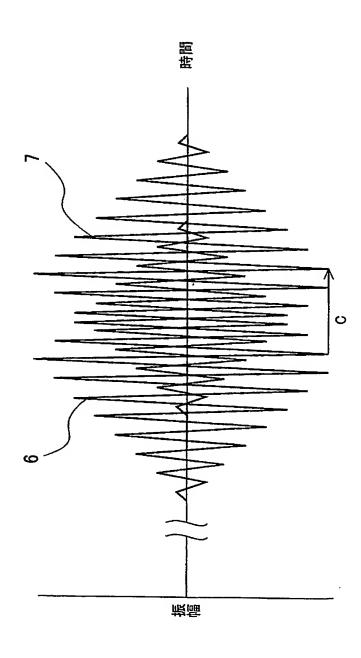
【書類名】 図面

【図1】



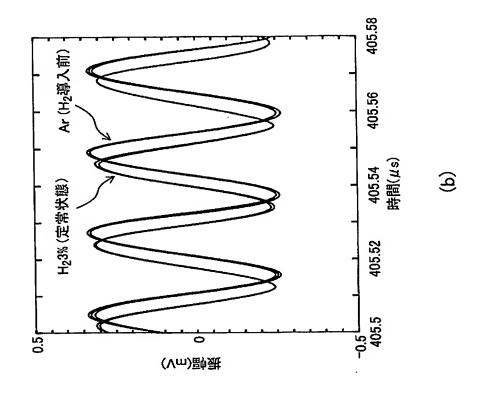


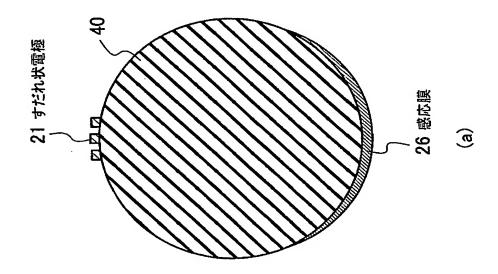






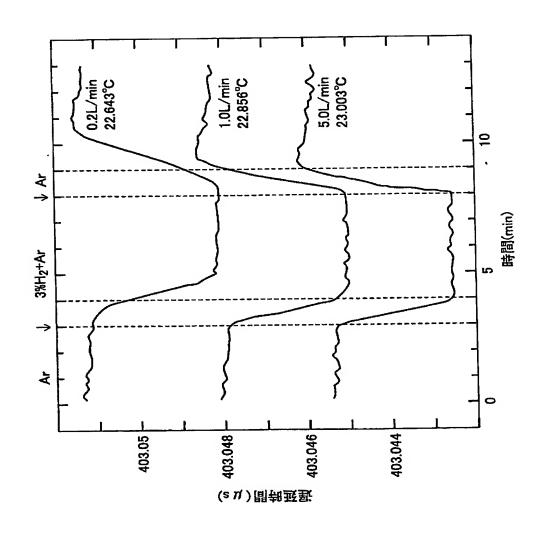
【図3】





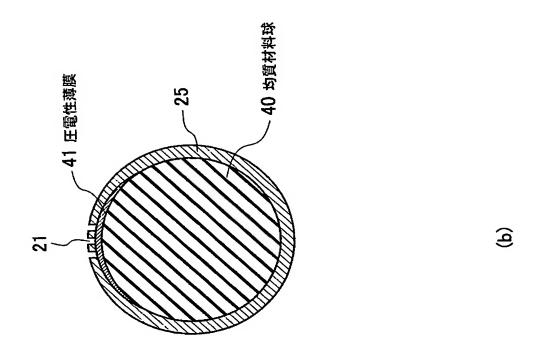


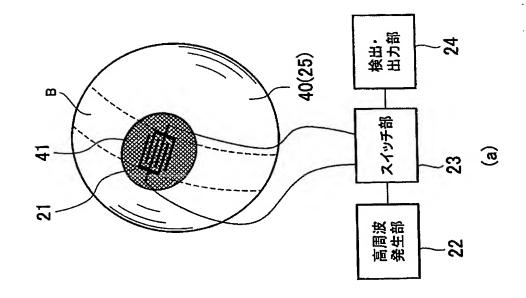
【図4】



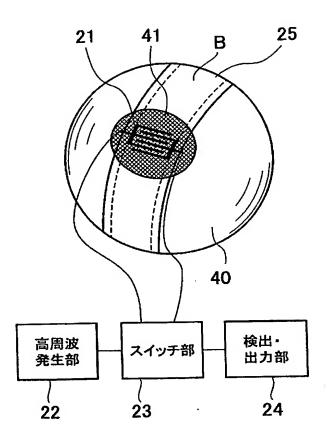


【図5】

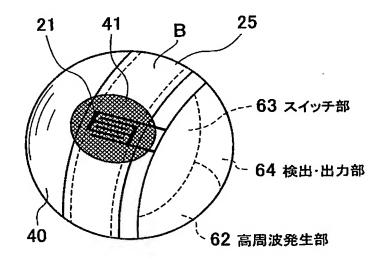






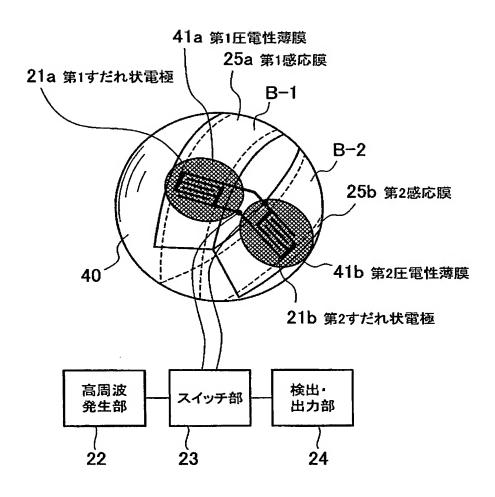


【図7】



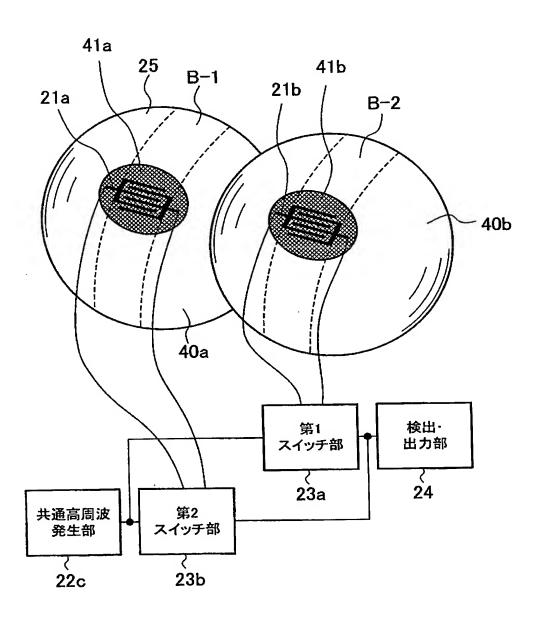


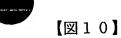
【図8】

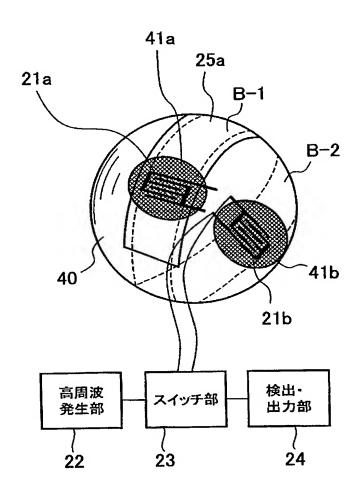




【図9】

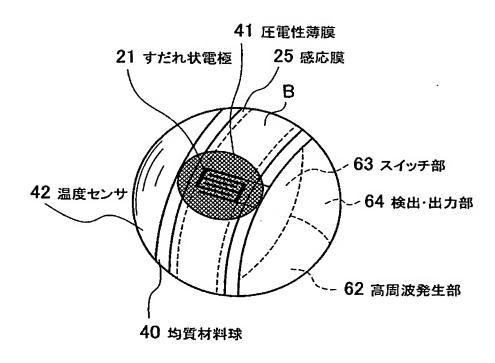






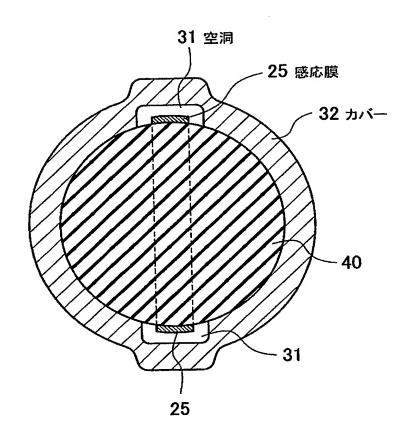


【図11】



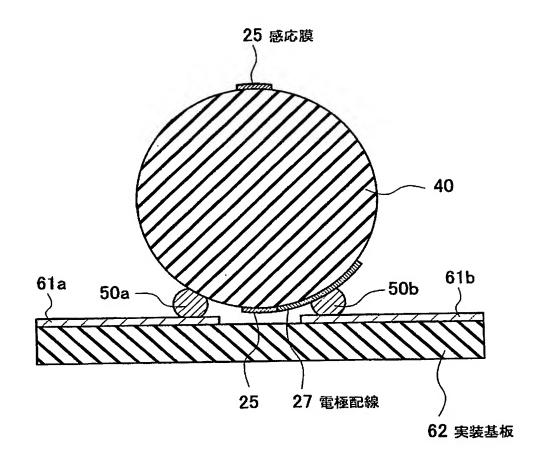


[図12]



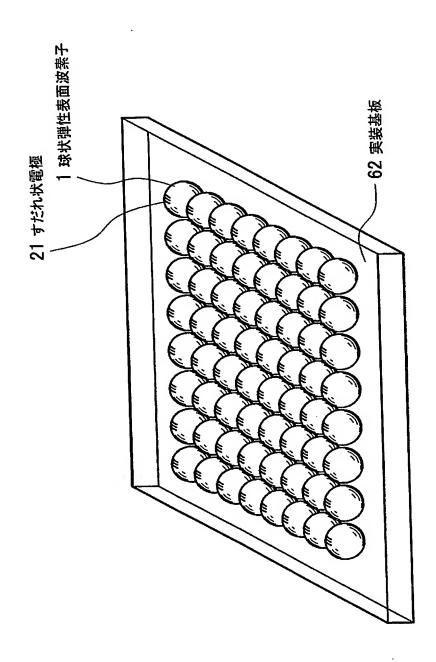


50a,50b 金属バンプ 61a,61b 実装配線



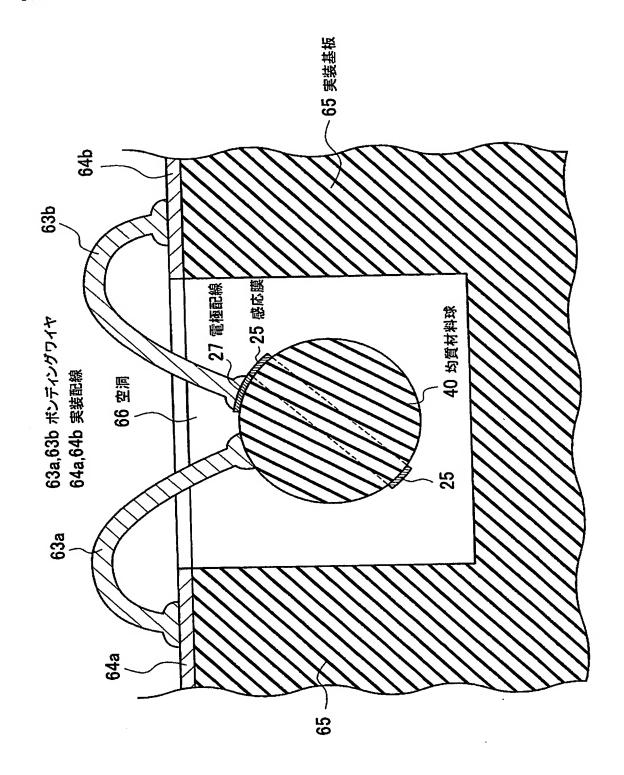


【図14】



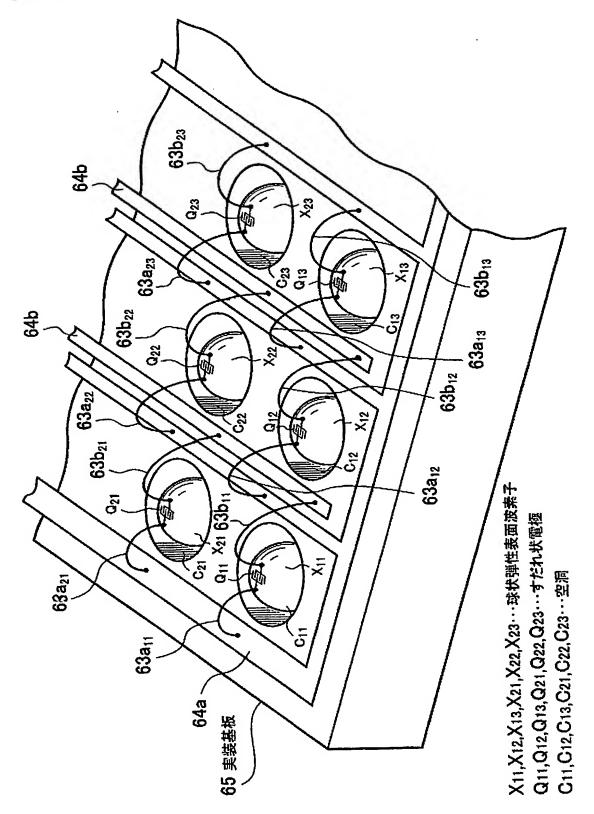


【図15】



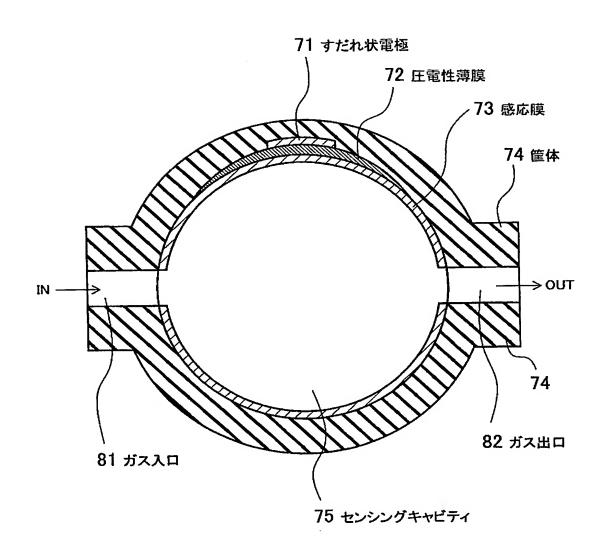


【図16】

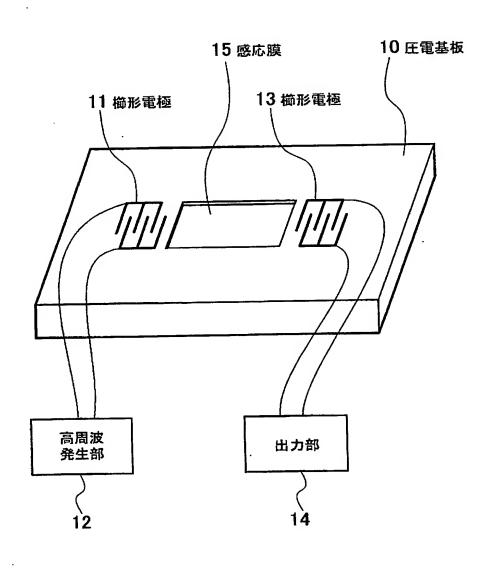




【図17】









【要約】

【課題】 高感度、高速応答で、なおかつ機械的に丈夫なセンサヘッド及びこれを用いたガスセンサ、更にはセンサヘッドを実装したセンサユニットを提供する。

【解決手段】 コリメートされた弾性表面波が多重周回可能な周回帯Bを定義する曲面を有する3次元基体40と、この3次元基体40の周回帯B上に位置し、弾性表面波を周回帯Bに沿って励起する電気音響変換素子21と、3次元基体40の周回帯Bの少なくとも一部に存在し、特定のガス分子と反応する感応膜25とを備える。周回帯Bを多重周回して、すだれ状電極21で再び高周波電気信号に変換された高周波電気信号は、スイッチ部23を介して検出・出力部24に供給され、検出・出力部24で検出される。

【選択図】 図1

特願2003-086468

出願人履歴情報

識別番号

[500002386]

1. 変更年月日 [変更理由]

1999年12月17日

更埋田」 住 所 新規登録 宮城県仙台市泉区桂2-6-3

氏名 山中 一司

特願2003-086468

出願人履歴情報

識別番号

[000003193]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月24日

住所氏名

新規登録 東京都台東区台東1丁目5番1号

凸版印刷株式会社

特願2003-086468

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[397060142]

1. 変更年月日

1997年10月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所 氏 名 千葉県流山市南流山4丁目1番地の7 ボールセミコンダクター株式会社